

P7

NAH-SET-21 US
AN

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139467

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	FI
C 0 3 C 3/078		C 0 3 C 3/078
G 0 9 F 9/30	3 1 0	G 0 9 F 9/30 3 1 0

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-300545

(22) 出願日 平成8年(1996)11月12日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 西沢 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス及びフラットディスプレイパネル

(57) 【要約】

【課題】 バッファードフッ酸や塩酸への耐久性に優れ、フロート法による成形が可能な無アルカリガラスを得る。

【解決手段】 モル表示で実質的に、 SiO_2 : 50~75%、 Al_2O_3 : 0~25%、 B_2O_3 : 0~20%、 MgO : 0~20%、 CaO : 0~20%、 SrO : 0~20%、 BaO : 0~20%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$: 5~40%、 $\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2+\text{TiO}_2$: 0.1~20%からなる。

copied
from SET-20-US

【特許請求の範囲】

【請求項1】モル表示で実質的に、

SiO₂ 50～75%、Al₂O₃ 0～25%、B₂O₃ 0～20%、

MgO 0～20%、

CaO 0～20%、

SrO 0～20%、

BaO 0～20%、

MgO+CaO+SrO+BaO 5～40%、

SnO₂+ZrO₂+TiO₂ 0.1～20%、

からなり、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラス。

【請求項2】歪点が600℃以上である請求項1記載の無アルカリガラス。

【請求項3】50～300℃の平均熱膨張係数が50×10⁻⁷/℃以下である請求項1または2記載の無アルカリガラス。

【請求項4】BaOを実質的に含有しない請求項1、2または3記載の無アルカリガラス。

【請求項5】40%フッ化アンモニウム(NH₄F)と50%フッ酸(HF)とを体積比で9:1に混合したバッファードフッ酸に25℃で1時間浸漬したときのガラスの重量減少量が4mg/cm²以下、ガラス表面の白濁度が20%以下であることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の無アルカリガラス。【請求項6】1/10規定の塩酸に90℃で20時間浸漬したときのガラスの重量減少量が1mg/cm²以下、ガラス表面の白濁度が40%以下であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の無アルカリガラス。

【請求項7】請求項1、2、3、4、5または6記載の無アルカリガラスを少なくとも一方の基板として使用したフラットディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種ディスプレイやフォトマスク用基板ガラスとして好適な、アルカリ金属酸化物を実質上含有せずフロート成形の可能な、無アルカリガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属または酸化物薄膜等を形成させるものでは、以下に示す特性が要求されてきた。

【0003】(1)アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して、膜特性を劣化させてしまうため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

【0004】(2)薄膜形成工程で高温にさらされるため、ガラスの変形及びガラスの構造安定化に伴う収縮

(熱収縮)を最小限に抑えるため、高い歪点を有していること。

【0005】(3)半導体形成に用いられる各種薬品に対して十分な化学耐久性を有すること。特にSiO₂やSiN_xのエッチングのためのバッファードフッ酸(フッ酸+フッ化アンモニウム;BHF)、及びITOのエッチングに用いられる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いられる各種の酸(硝酸、硫酸等)、レジスト剥離液のアルカリに対して耐久性のあること。

10 【0006】(4)内部及び表面に欠点(泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等)をもたないこと。

【0007】上記の要求に加えて、近年では、以下のよう状況にある。

【0008】(1)これまでのアモルファスシリコンタイプの液晶ディスプレイに加え、若干熱処理温度の高い多結晶シリコンタイプの液晶ディスプレイが作製されるようになってきた。すなわち、アモルファスシリコンタイプではせいぜい350℃程度の熱処理であるが、多結晶シリコンタイプでは550℃にも達することがある。このため、より歪点の高いものが求められるようになってきた。

【0009】(2)液晶ディスプレイ作製熱処理の昇降温速度を速くして、生産性を上げたり、耐熱衝撃性を上げるために、ガラスの熱膨張係数の小さいガラスが求められるようになってきた。

【0010】このような状況下、これらすべての条件を満足するガラスは、耐薬品性と、歪点が非常に高いガラスであり、一般には、熔融粘性が極めて高く、熔融が困難なものである。そして、熔融が容易な組成では、耐薬品性が低下する傾向がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、熔融が比較的容易で、耐BHF性、あるいは耐塩酸性を向上させた、無アルカリガラスを提示することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、モル表示で実質的に、

SiO₂ 50～75%、Al₂O₃ 0～25%、40 B₂O₃ 0～20%、

MgO 0～20%、

CaO 0～20%、

SrO 0～20%、

BaO 0～20%、

MgO+CaO+SrO+BaO 5～40%、

SnO₂+ZrO₂+TiO₂ 0.1～20%、

からなり、アルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラスである。

【0013】

50 【発明の実施の形態】次に上記の通り各成分の組成範囲

について述べる。

【0014】 SiO_2 は50モル% (以下単に%と記載する) 未満では、歪点が十分に上げられないと同時に、熱膨張係数が増大、密度も上昇し、好ましくない。好ましくは60%以上、特に好ましくは62%以上である。他方、75%を超えると溶解性が低下し、失透温度も上昇するので溶解性及びフロート成形性が低下して好ましくない。好ましくは72%以下である。

【0015】 Al_2O_3 はガラスの分相性を抑制し、熱膨張係数を下げ、歪点をあげる効果がある。好ましい含有量は5%以上、特に好ましくは9%以上である。一方、25%をこえるとガラスの溶解性が悪くなったり、失透温度を上昇させるので好ましくない。好ましくは20%以下、特に好ましくは16%以下である。

【0016】 B_2O_3 はガラスの溶解反応性をよくし、また、失透温度を低下させるため添加してもよい。ただし、多く入れすぎると歪点が低くなるため好ましくない。20%以下が好ましく、特に好ましくは16%以下である。

【0017】 MgO 、 CaO 、 SrO 及び BaO はこのうち少なくとも1種類を含有し、含量で、5~40%含まれるようにされる。5%未満だと溶解が困難になるおそれがある。7%以上が好ましい。他方、40%を超えると耐薬品性が悪く、膨張係数が大きくなりすぎるおそれがある。25%以下が好ましく、特に好ましくは18%以下である。

【0018】 MgO はアルカリ土類の中では膨張を高くせず、かつ歪点を過大には低下させないという特徴を有し、溶解性も向上させる。しかし、20%を超えると、失透温度の上昇につながり、好ましくない。好ましくは15%以下、特に好ましくは6%以下である。

【0019】 CaO は MgO に次いでアルカリ土類の中では膨張を高くせず、かつ歪点が過大には低下させないという特徴を有し、溶解性も向上させる。しかし、20%を超えると、失透温度が上昇するため好ましくない。好ましくは9%以下である。

【0020】 SrO は、ガラスの失透温度を上昇させず溶解性を向上させる。しかし、20%を超えると失透温度が上昇するため好ましくない。好ましくは15%以下、特に好ましくは9%以下である。

【0021】 BaO はガラスの失透温度を低下させる効果が大きいため、添加してもよい。しかし20%以上では膨張と密度を過大に増加させるので好ましくない。好ましくは15%以下である。さらに低熱膨張率が求められる場合は、1%以下、特には無添加が好ましい。

【0022】 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 は耐BHF性もしくは耐塩酸性を向上させる成分で、これらの中の少なくとも1つの成分を含有する。含量で0.1%未満では効果がなく、20%以上含有すると逆に耐BHF性もしくは耐塩酸性を悪化させたり、他の物性を悪化させ

るおそれがある。好ましい含有量は10%以下である。

【0023】 SnO_2 はBHF浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面に生成する白濁(ヘイズ)を大きく減少させる効果がある。また、塩酸に対するガラスの重量減少量も小さくする効果がある。0.1~10%程度含有されることが特に好ましい。

【0024】 ZrO_2 は塩酸への浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面への生成物を非常に少なくする効果がある。BHFに対する影響は少ない。0.1~10%程度含有されることが好ましい。

【0025】 TiO_2 はBHF浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面に生成する白濁(ヘイズ)を大きく減少させる効果がある。塩酸に対する影響は少ない。0.1~10%程度含有されることが好ましい。

【0026】本発明の無アルカリガラスは、ディスプレイ等のデバイスに作製する際の熱収縮を小さくするため、歪点が600℃以上であることが好ましく、特に640℃以上であることが好ましい。

【0027】また、デバイス製造時の耐熱衝撃性を良くするため、50~300℃の平均熱膨張係数が $50 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、特に $30 \times 10^{-7} \sim 40 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0028】さらに、本発明の無アルカリガラスは、40%フッ化アンモニウム(NH_4F)と50%フッ酸(HF)を体積比で9:1に混合したバッファードフッ酸に25℃で1時間浸漬したときのガラスの重量減少量が、好ましくは $4\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、特に好ましくは $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、ガラス表面の白濁度が好ましくは20%以下、特に好ましくは5%以下である。

【0029】また、本発明の無アルカリガラスは、1/10規定の塩酸に90℃で20時間浸漬したときのガラスの重量減少量が、好ましくは $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、特に好ましくは $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、ガラス表面の白濁度が好ましくは40%以下、特に好ましくは5%以下である。

【0030】本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。

【0031】通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、これを熔解炉に連続的に投入し、1500~1600℃に加熱して熔融する。この熔融ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断する。

【0032】

【実施例】表1に本発明の実施例と比較例を示す。実施例1~3は比較例1の組成に、 SnO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 をさらにそれぞれ3モル%添加した結果である。同様に実施例4~6は比較例2の組成に、 SnO_2 、 Z

rO_2 、 TiO_2 をさらにそれぞれ3モル%添加した結果である。

【0033】各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて、1500～1600℃の温度で熔解した。熔解にあたっては、白金スターラーを用いて攪拌し、ガラスの均質化を行った。次いで熔融ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

【0034】表には、各組成と、耐バッファードフッ酸性、耐塩酸性、平均熱膨張係数（すなわち、50～350℃の平均熱膨張係数）、歪点、密度、高温粘性値（熔解の目安となる粘性が 10^2 ポイズとなる温度（ $T \log \eta = 2.0$ ）とフロート成形性の目安となる粘性が 10^4 ポイズとなる温度（ $T \log \eta = 4.0$ ））を示した。

【0035】耐バッファードフッ酸性は、薬液として19BHF（40%フッ化アンモニウム（ NH_4F ）と50%フッ酸（HF）を体積比で9：1に混合した液）を用い、浸漬条件は25℃で1時間浸漬したときのガラスの重量減少量と浸漬後超音波洗浄及び乾燥後のガラス表面の白濁度（ヘイズ）を測定した結果を示す。ヘイズ値は全透過光（直線光+散乱光強度）に対する散乱光の強度の比で表され、測定はスガ試験機製ヘイズメーターで測定した。

*

mol%	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2
SiO_2	64.0	64.0	64.0	64.0	67.0	67.0	67.0	67.0
Al_2O_3	14.0	14.0	14.0	14.0	8.0	8.0	8.0	8.0
B_2O_3	7.0	7.0	7.0	7.0	6.0	6.0	6.0	6.0
MgO	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0
SrO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	7.0	7.0	7.0
ZrO ₂	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0
Total	103.0	103.0	103.0	100.0	103.0	103.0	103.0	100.0
BHF 重量減 (mg/cm ²) ヘイズ (%)	1.6 1.0	1.2 0.0	1.5 0.1	1.6 1.0	2.5 0.1	2.0 0.0	2.2 0.1	2.5 0.2
HCl 重量減 (mg/cm ²) ヘイズ (%)	0.21 0.0	0.29 3.0	0.37 6.0	0.32 5.0	0.01 0.0	0.03 0.0	0.03 0.0	0.03 0.0
平均熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	38	35	35	36	52	48	48	49
歪点 (°C)	685	685	660	680	640	640	620	635
密度 (g/cc)	2.58	2.58	2.54	2.51	2.83	2.84	2.81	2.77
高温粘性 $T \log \eta = 2$ $T \log \eta = 4$	1610 1270	1640 1250	1620 1250	1650 1250	1590 1230	1620 1220	1600 1200	1630 1220

【0039】

【発明の効果】本発明によるガラスは、バッファードフッ酸や塩酸への耐久性に優れ、フロート法による成形が※

*【0036】耐塩酸性は、薬液として1/10規定の塩酸を用い、浸漬条件は90℃で20時間浸漬したときのガラスの重量減少量と浸漬後超音波洗浄、乾燥後のガラス表面の白濁度（ヘイズ）を測定した結果を示す。なお、白濁度は、研磨あるいは洗浄が適切でないと、大きなばらつきを生じることがあるため、同一の研磨条件と洗浄条件（すなわち同一ロット）で試験を行った。

【0037】表から、本発明のガラスは、ディスプレイ用基板等に適していることがわかる。また、表から明らかなように、 SnO_2 はBHF浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面に生成する白濁（ヘイズ）を大きく減少させる効果があることがわかる。塩酸に対するガラスの重量減少量も小さくする効果がある。 ZrO_2 は塩酸への浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面への生成物を少なくし、ヘイズを減らす効果があることがわかる。 TiO_2 はBHF浸漬によるガラスの重量減少量を小さくし、かつ、浸漬後のガラスの表面に生成する白濁（ヘイズ）を大きく減少させる効果があることがわかる。

【0038】

【表1】

※可能である。ディスプレイ用基板、フォトマスク基板、TFTタイプのディスプレイ基板等かかる特性を要求する用途に好適である。